

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift

(11) DE 3313332 A1

(21) Aktenzeichen: P 33 13 332.8
(22) Anmeldetag: 13. 4. 83
(43) Offenlegungstag: 18. 10. 84

(51) Int. Cl. 3:

C08K 5/16

C 08 K 5/34
C 08 K 5/06
C 08 L 27/06
D 06 L 3/12

DE 3313332 A1

(71) Anmelder:

Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

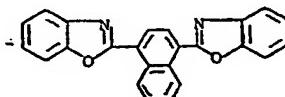
(72) Erfinder:

Martini, Thomas, Dr., 6233 Kelkheim, DE; Probst, Heinz, 6231 Sulzbach, DE

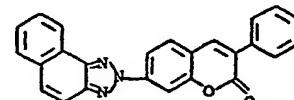
Behördeneigentum

(54) Mischungen von optischen Aufhellern zum Aufhellen von Polyvinylchlorid

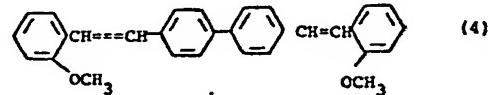
Ra Mischungen von 1-[4-Sulfonylphenyl]-3-phenyl-pyrazolin-Derivaten und entweder einer Verbindung der Formeln



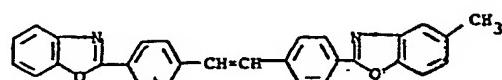
(2)



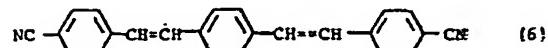
(3)



(4)



(5)



(6)

BEST AVAILABLE COPY

COPY

DE 3313332 A1

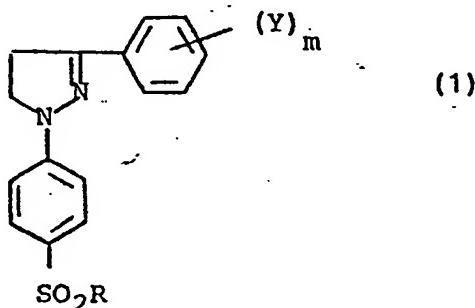
**oder einem Gemisch von stellungsisomeren Bis-cyano-styryl-benzol-Verbindungen.
Diese Mischungen eignen sich ausgezeichnet zum Aufheften von Polyvinylchlorid in der Masse.**

Patentansprüche:

HOE 83/F 057

1. Mischungen von optischen Aufhellern bestehend aus
1 bis 99 Gew.-% einer Verbindung der Formel 1

5.



10

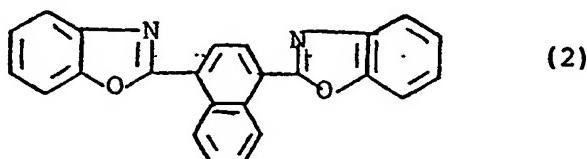
worin R C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Amino-alkyl, C₁-C₆-Alkylamino-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Dialkyl-amino-C₁-C₆-alkyl, Amino, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Dialkylamino, Y C₁-C₆-Alkyl, Chlor, Brom oder Wasserstoff und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

15

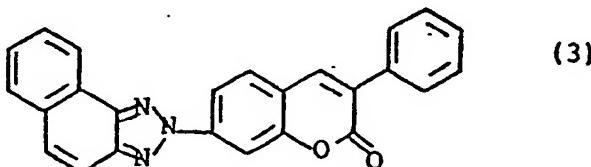
und 99 bis 1 Gew.-% einer Verbindung der folgenden Formeln 2 bis 8

20

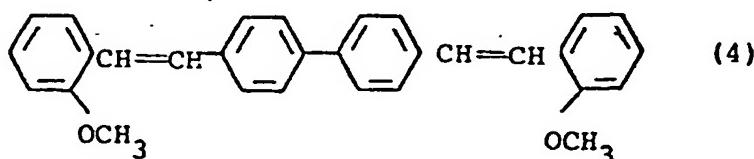
25

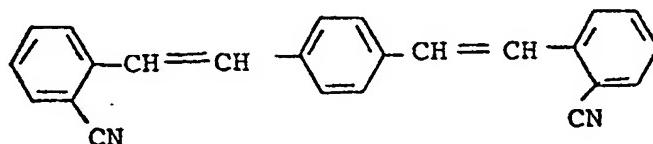
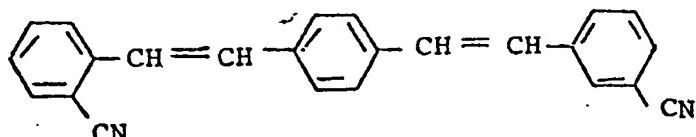
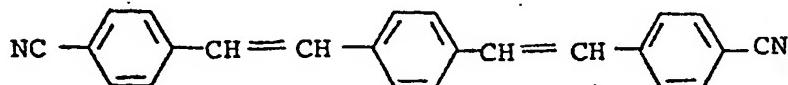
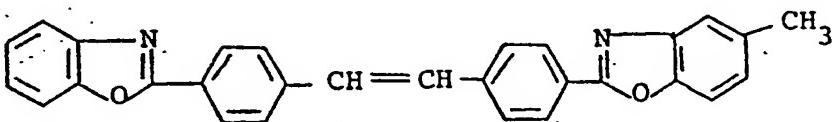


30

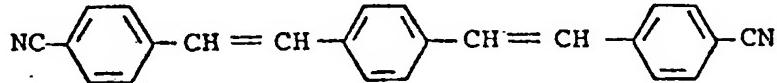


35

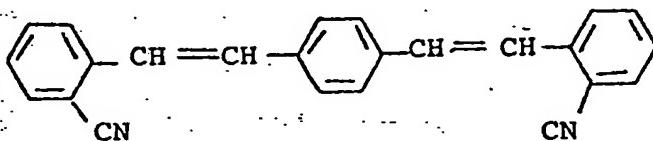




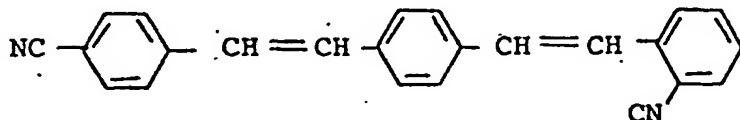
oder jeweils 99 bis 1 Gew.% eines Gemischs bestehend aus
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel

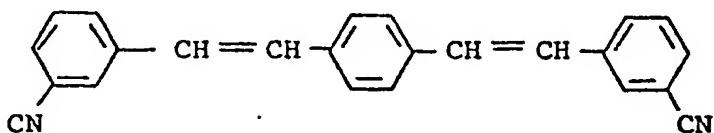


- 12 -

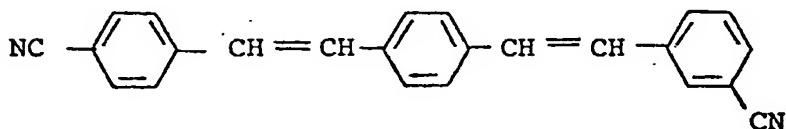
eines Gemischs bestehend aus
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



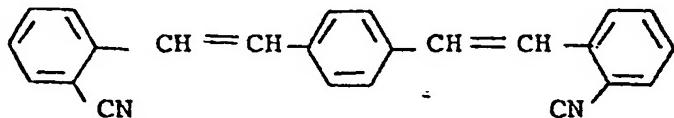
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



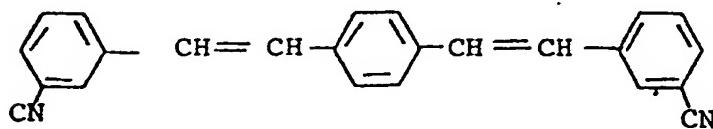
und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel



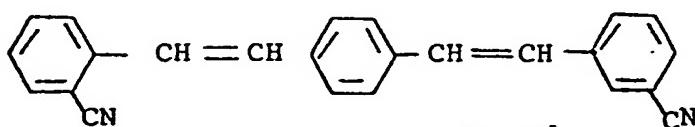
oder eines Gemischs bestehend aus
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



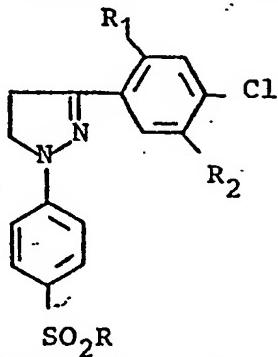
und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel



COPY

2. Mischungen nach Anspruch 1 enthaltend eine Verbindung der Formel

5



10

worin R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

15

R_1 Wasserstoff oder Chlor und R_2 Wasserstoff oder C_1-C_3 -Alkyl bedeutet.

3. Mischungen nach Anspruch 1 bestehend aus 1 bis 30

Gew.-% einer Verbindung der Formel 1 und 99 bis 70

Gew.-% einer Verbindung der Formeln 2 bis 7.

4. Verwendung der Mischungen nach Anspruch 1 zum Aufhellen von Polyvinylchlorid in der Masse.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 83/F057

Dr. OT/Pa

6

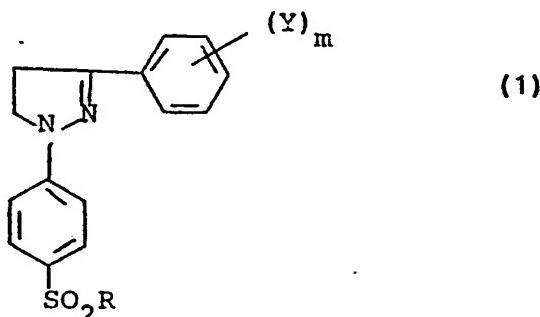
Mischungen von optischen Aufhellern zum Aufhellen von
Polyvinylchlorid

Aus den deutschen Patentschriften 1 237 124 und 2 011 552 ist bereits die Verwendung von 1,3-Diphenylpyrazolderivaten zum Aufhellen von Fasern aus Polyamid und Polyacrylnitril bekannt. Es wurde nun gefunden, daß sich die optischen

- 5 Aufheller dieses Typs in Mischung mit anderen optischen Aufhellern zum Aufhellen von Polyvinylchlorid in der Masse eignen, wobei deutliche Synergismen zu beobachten sind.

- Gegenstand der Erfindung sind Mischungen von optischen
10 Aufhellern bestehend aus 1 bis 99 Gew.-% einer Verbindung
der Formel 1

15

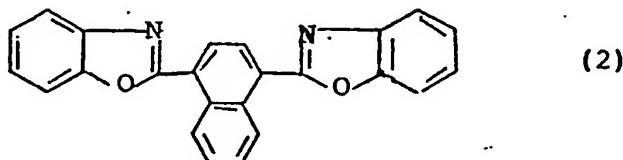


20

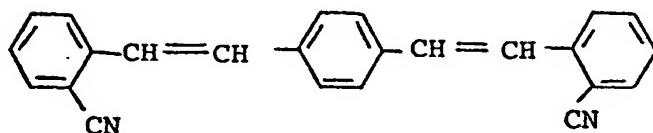
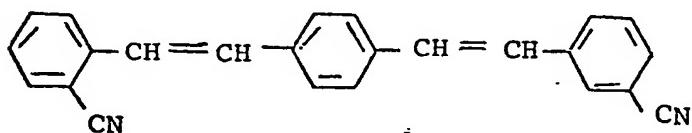
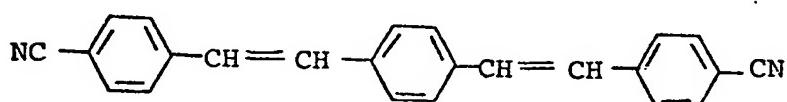
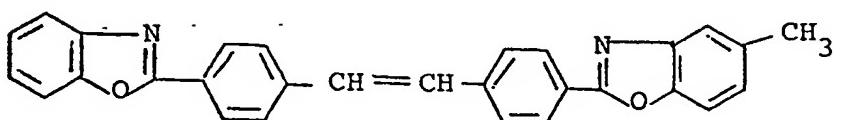
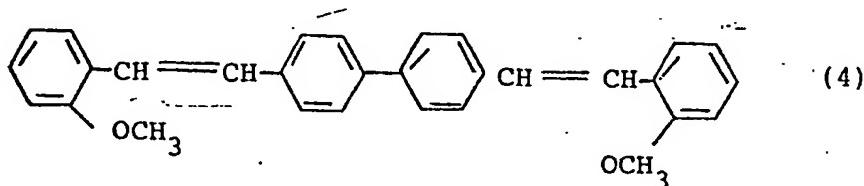
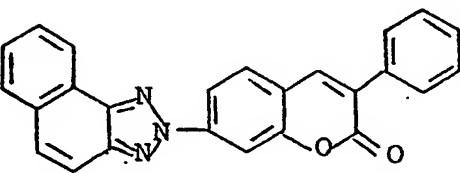
- worin R C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Hydroxyalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy-
 C_1-C_6 -alkyl, C_1-C_6 -Alkylthio- C_1-C_6 -alkyl, C_1-C_6 -Aminoalkyl,
 C_1-C_6 -Alkylamino- C_1-C_6 -alkyl, C_1-C_6 -Dialkylamino- C_1-C_6 -
alkyl, Amino, C_1-C_6 -Alkylamino oder C_1-C_6 -Dialkylamino,-
25 Y C_1-C_6 -Alkyl, Chlor, Brom oder Wasserstoff und m eine
ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

und 99 bis 1 Gew.-% einer Verbindung der folgenden Formeln
2 bis 8

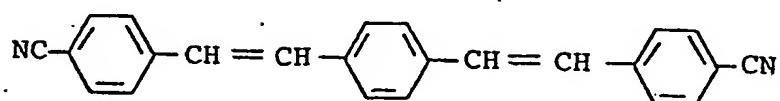
30



COPY

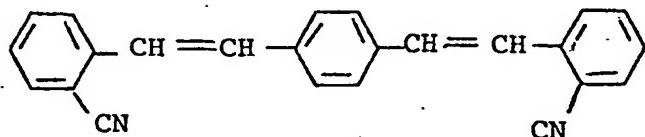


oder jeweils 99 bis 1 Gew.% eines Gemischs bestehend aus
15 bis 28 Gew. % einer Verbindung der Formel

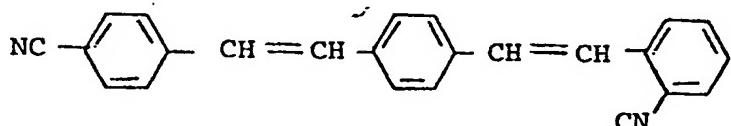


- 3 - 8

15 bis 28 Gew. % einer Verbindung der Formel

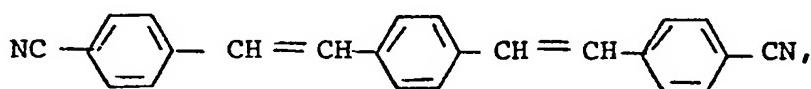


und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel

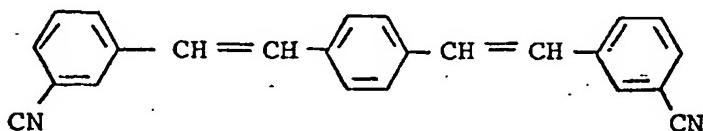


eines Gemischs bestehend aus

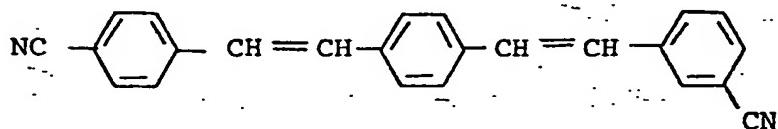
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel

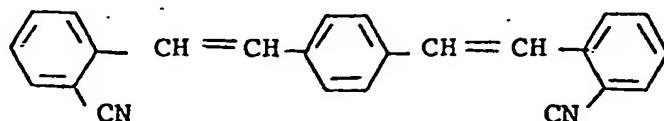


und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel



oder eines Gemischs bestehend aus

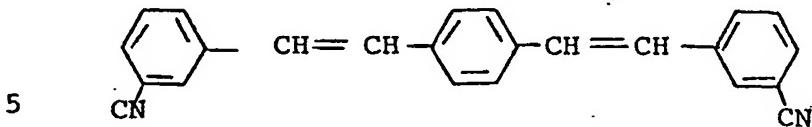
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



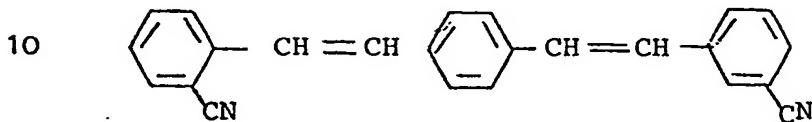
- A -

9

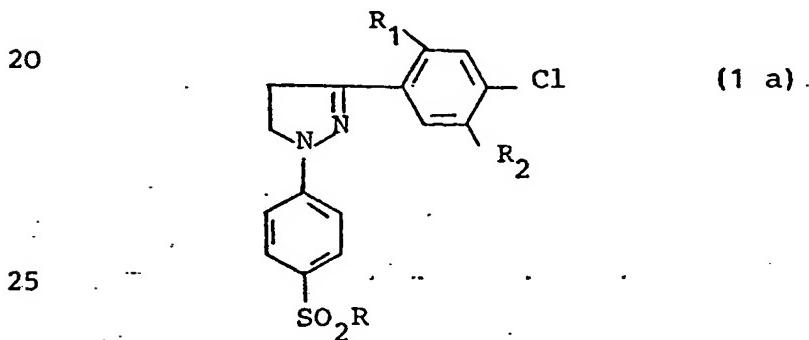
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel



Von den Verbindungen der Formel 1 sind diejenigen bevorzugt,
 15 bei denen R Hydroxyethyl, Amino, Aminoethyl oder Dimethyl-
 aminoethyl bedeutet sowie diejenigen Verbindungen der
 folgenden Formel 1 a



worin R_1 Wasserstoff oder Chlor und R_2 Wasserstoff oder
 C_1-C_3 -Alkyl bedeutet. Vorzugsweise enthalten die Mischungen
 30 1 bis 30 Gew.-% eines Aufhellers der Formel 1 und ent-
 sprechend 99 bis 70 Gew.-% eines Aufhellers der Formel 2
 bis 8 bzw. der beschriebenen Mischungen von stellungs-
 isomeren Bis-cyano-styryl-benzol-Verbindungen. Im einzelnen
 richtet sich das Mischungsverhältnis nach der gewünschten
 35 Nuance. So erhält man mit zunehmendem Anteil eines Auf-
 hellers der Formel 1 eine mehr rote Nuance, während mit
 zunehmendem Anteil der anderen Aufheller die Nuance mehr

10

- 5 -

in den bläustichigen Bereich verschoben wird. Bei den Mischungen im Anschluß an die Formel 8 handelt es sich um statistische Gemische von drei verschiedenen stellungsisoneren Verbindungen, wie sie bei der Synthese anfallen können.

- 5 Diese Synthese ist beispielsweise in der Europäischen Patentschrift 23 028 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich sehr gut zum optischen Aufhellen von Polyvinylchlorid.

10

Sie können zusammen mit weiteren Kunststoffadditiven eingesetzt werden, wie z.B. Pigmenten in Form von Kreide, Titan-dioxid, Zinksulfid u.a., Lichtschutzmitteln, Gleitmitteln, Haftmitteln, Antioxidantien oder Weichmachern. Die Menge

- 15 der eingesetzten Hilfsmittel ist für die Aufheller unkritisch und richtet sich nach den Anforderungen der Kunststoffverarbeitung. So hat es sich beispielsweise gezeigt, daß mit den erfindungsgemäßen Mischungen hervorragende Lichtechnheiten erzielt werden ohne wesentliche
 20 Beeinflussung der Aufhellungseffekte, wenn in Gegenwart von Lichtschutzmitteln des Typs der sterisch gehinderten Amine gearbeitet wird. Hier können die Lichtechnheitswerte bei PVC bis zu zwei Noten verbessert werden. Die Aufhellungseffekte der erfindungsgemäßen Mischungen können
 25 noch gesteigert werden, wenn in Gegenwart geringer Mengen von Nuancierfarbstoffen gearbeitet wird.

- Vorteilhafterweise arbeitet man die erfindungsgemäße Aufhellermischung in die eines der zugesetzten Hilfsmittel ein, z.B. in Kreide, um die Dosierung zu erleichtern. Auch die Herstellung von Masterbatches, d.h. Aufhellerkonzentraten in PVC mit einem Gehalt bis zu 2% an Aufheller, ist möglich.

- 35 Die Mengen an der beschriebenen Aufhellermischung in PVC richten sich nach dem gewünschten Weißgrad und dem Kunststofftyp. Transparentes PVC kann schon mit 1 - 20 ppm

COPY

- 8 - 11

- der Mischung deutlich aufgehellt werden, während bei pigmentierten Kunststoffen bis zu 500 ppm eingearbeitet werden können. Hier muß jedoch dem Sättigungsgrad des einzelnen Aufhellers Rechnung getragen werden. Die Auf-
- 5 heller der Formel 1 selbst haben ein ausgezeichnetes Aufbauvermögen, wobei selbst noch Mengen von 500 ppm und mehr keinerlei Sättigungseffekt aufweisen. Die Sättigungsgrenze wird hier durch die Mischungskomponenten der Formeln 2 - 8 vorgegeben.

10

Beispiel 1

- 72,5 Teile Polyvinylchlorid-Pulver
23,8 Teile Di-2-ethylhexyl-phthalat
15 2,0 Teile Titandioxid
1,5 Teile Barium-Cadmium-Stabilisator
0,2 Teile Gleitmittel auf Montanwachsbasis und insgesamt
0,001 Teile Aufheller wie in den nachfolgenden Tabellen
aufgeführt, wurden mit einem Rollbock homogenisiert.

20

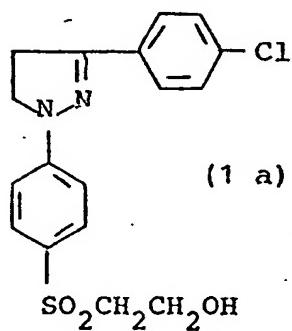
Das Gemisch wurde dann auf einem Walzenstuhl zwischen polierten, geheizten Stahlwalzen durch Friktion plastifiziert. Zeit: 10 Minuten, Temperatur: 160°C.

- 25 Anschließend walzte man zu einer etwa 0,5 mm dicken Folie aus, die man abzieht und deren Weißgrad man an mehreren Stellen mißt und mittelt. Die so ermittelten Weißgrade (nach Ciba-Geigy) sowie die entsprechenden Nuancen sind für verschiedene Mischungsverhältnisse in den folgenden
30 Tabellen zusammengefaßt.

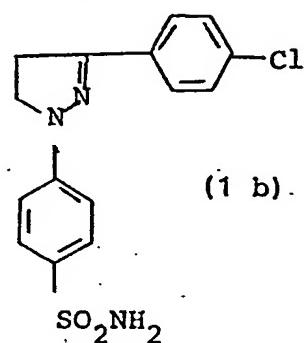
Als Verbindungen unter der Formel 1 wurden die Aufheller mit der folgenden Konstitution eingesetzt:

3313332

- 2 - 12



(1 a)



(1 b)

COPY

- 9 - 13

Aufheller	Gew.-Teile	Aufheller	Gew.-Teile	Weißgrad c.g.	Nuance
1 a	10	-	-	148	- 0.2 B
1 a	9	2	1	152	0.2 B
1 a	7	2	3	156	0.4 B
1 a	5	2	5	159	0.7 G
1 a	3	2	7	161	0.8 G
1 a	1	2	9	162	1.0 G
-	-	2	10	162	1.1 G
1 a	10	-	-	148	- 0.2 B
1 a	9	3	1	153	0.0 B
1 a	7	3	3	155	0.3 B
1 a	5	3	5	160	0.7 G
1 a	3	3	7	162	0.7 G
1 a	1	3	9	163	1.0 G
-	-	3	10	162	1.2 G
1 a	10	-	-	149	- 0.2 B
1 a	9	4	1	157	0.0 B
1 a	7	4	3	163	0.1 B
1 a	5	4	5	169	0.2 B
1 a	3	4	7	173	0.4 B
1 a	1	4	9	178	0.4 B
-	-	4	10	17	0.5 G
1 a	10	-	-	148	- 0.2 B
1 a	9	5	1	155	0.1 B
1 a	7	5	3	163	0.3 B
1 a	5	5	5	170	0.4 B
1 a	3	5	7	176	0.7 G
1 a	1	5	9	180	0.9 G
-	-	5	10	178	1.0 G

~~-8-~~ 14

Aufheller	Gew.-Teile	Aufheller	Gew.-Teile	Weißgrad c.g.	Nuance
1 a	10	-	-	150	- 0.2 B
1 a	9	7	1	159	- 0.1 B
1 a	7	7	3	167	- 0.1 B
1 a	5	7	5	175	0.1 B
1 a	3	7	7	180	0.2 B
1 a	1	7	9	183	0.4 B
-	-	7	10	185	0.4 B
1 a	10	-	-	152	- 0.2 B
1 a	9	6	1	160	- 0.0 B
1 a	7	6	3	169	+ 0.3 G
1 a	5	6	5	172	0.5 G
1 a	3	6	7	178	0.7 G
1 a	1	6	9	181	0.9 G
-	-	6	10	182	0.9 G
1 b	10	-	-	154	0.1 B
1 b	9	3	1	159	0.5 G
1 b	7	3	3	162	0.6 G
1 b	5	3	5	166	0.8 G
1 b	3	3	7	168	1.0 G
1 b	1	3	9	170	1.0 G
-	-	3	10	168	1.2 G

COPY



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Patentschrift**
(10) **DE 33 13 332 C 2**

(51) Int. Cl.⁵:
C 08 K 5/3445
C 08 K 5/35
C 08 K 5/3475
C 08 K 5/16
C 08 K 5/06
C 08 L 27/06
D 06 L 3/12

(21) Aktenzeichen: P 33 13 332.8-43
(22) Anmeldetag: 13. 4. 83
(43) Offenlegungstag: 18. 10. 84
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 12. 91

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

(77) Erfinder:
Martini, Thomas, Dr., 6233 Kelkheim, DE; Probst,
Heinz, 6231 Sulzbach, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 20 11 552
DE-PS 12 37 124
DE 28 27 749 A1
DE-OS 23 52 245
FR 14 15 977
EP 00 23 028 B1

(54) Mischungen von optischen Aufhellern und ihre Verwendung zum Aufhellen von Polyvinylchlorid

DE 33 13 332 C 2

DE 33 13 332 C 2

Beschreibung

Aus den deutschen Patentschriften 12 37 124 und 20 11 552 ist bereits die Verwendung von 1,3-Diphenylpyrazolderivaten zum Aufhellen von Fasern aus Polyamid und Polyacrylnitril bekannt. Es wurde nun gefunden, daß sich die optischen Aufheller dieses Typs in Mischung mit anderen optischen Aufhellern zum Aufhellen von Polyvinylchlorid in der Masse eignen, wobei deutliche Synergismen zu beobachten sind.

Gegenstand der Erfindung sind die in Anspruch 1 angegebenen Mischungen von optischen Aufhellern und ihre Verwendung gemäß Anspruch 2.

Von den Verbindungen der Formel 1 sind diejenigen bevorzugt, bei denen R Hydroxyethyl oder Amino bedeutet.

Vorzugsweise enthalten die Mischungen 1 bis 30 Gew.-% eines Aufhellers der Formel 1 und entsprechend 99 bis 70 Gew.-% eines Aufhellers der Formeln 2 bis 8. Im einzelnen richtet sich das Mischungsverhältnis nach der gewünschten Nuance. So erhält man mit zunehmendem Anteil eines Aufhellers der Formel 1 eine mehr rote Nuance, während mit zunehmendem Anteil der anderen Aufheller die Nuance mehr in den blaustrichigen Bereich verschoben wird.

Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich sehr gut zum optischen Aufhellen von Polyvinylchlorid.

Sie können zusammen mit weiteren Kunststoffadditiven eingesetzt werden, wie z. B. Pigmenten in Form von Kreide, Titandioxid, Zinksulfid u. a. Lichtschutzmitteln, Gleitmitteln, Haftmitteln, Antioxidantien oder Weichmachern. Die Menge der eingesetzten Hilfsmittel ist für die Aufheller unkritisch und richtet sich nach den Anforderungen der Kunststoffverarbeitung. So hat es sich beispielsweise gezeigt, daß mit den erfindungsgemäßen Mischungen hervorragende Lichtechnheiten erzielt werden ohne wesentliche Beeinflussung der Aufhellungseffekte, wenn in Gegenwart von Lichtschutzmitteln des Typs der sterisch gehinderten Amine gearbeitet wird. Hier können die Lichtechnheitswerte bei PVC bis zu zwei Noten verbessert werden. Die Aufhellungseffekte der erfindungsgemäßen Mischungen können noch gesteigert werden, wenn in Gegenwart geringer Mengen von Nuancierfarbstoffen gearbeitet wird.

Vorteilhafterweise arbeitet man die erfindungsgemäße Aufhellermischung in die eines der zugesetzten Hilfsmittel ein, z. B. in Kreide, um die Dosierung zu erleichtern. Auch die Herstellung von Masterbatches, d. h. Aufhellerkonzentraten in PVC mit einem Gehalt bis zu 2% an Aufheller, ist möglich.

Die Mengen an der beschriebenen Aufhellermischung in PVC richten sich nach dem gewünschten Weißgrad und dem Kunststofftyp. Transparentes PVC kann schon mit 1–20 ppm der Mischung deutlich aufgehellt werden, während bei pigmentierten Kunststoffen bis zu 500 ppm eingearbeitet werden können. Hier muß jedoch dem Sättigungsgrad des einzelnen Aufhellers Rechnung getragen werden. Die Aufheller der Formel 1 selbst haben ein ausgezeichnetes Aufbauvermögen, wobei selbst noch Mengen von 500 ppm und mehr keinerlei Sättigungseffekt aufweisen. Die Sättigungsgrenze wird hier durch die Mischungskomponenten der Formeln 2–8 vorgegeben.

Beispiel 1

72,5 Teile Polyvinylchlorid-Pulver

40 23,8 Teile Di-2-ethylhexyl-phthalat

f) 2,0 Teile Titandioxid

1,5 Teile Barium-Cadmium-Stabilisator

0,2 Teile Gleitmittel auf Montanwachsbasis und insgesamt

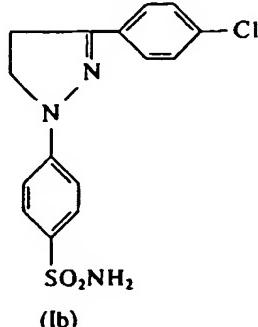
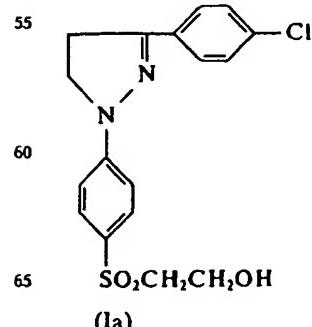
0,001 Teile Aufheller wie in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt, wurden mit einem Rollbock homogenisiert.

45 Das Gemisch wurde dann auf einem Walzenstuhl zwischen polierten, geheizten Stahlwalzen durch Friction plastifiziert.

Zeit: 10 Minuten, Temperatur: 160°C.

Anschließend walzte man zu einer etwa 0,5 mm dicken Folie aus, die man abzieht und deren Weißgrad man an mehreren Stellen mißt und mittelt. Die so ermittelten Weißgrade (nach Ciba-Geigy) sowie die entsprechenden Nuancen sind für verschiedene Mischungsverhältnisse in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

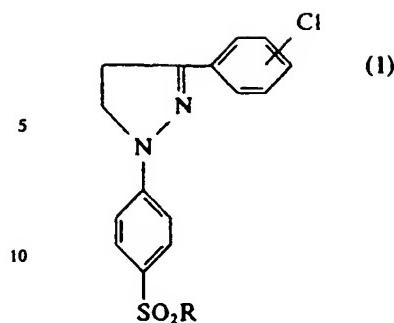
Als Verbindungen unter der Formel 1 wurden die Aufheller mit der folgenden Konstitution eingesetzt:



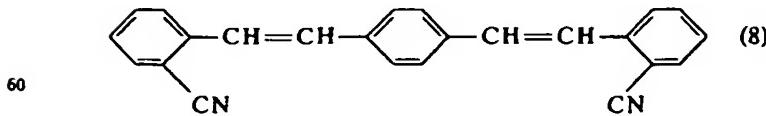
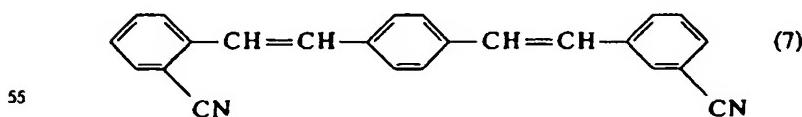
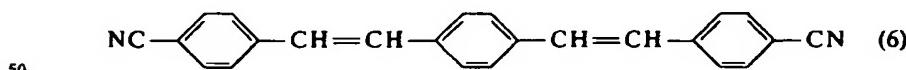
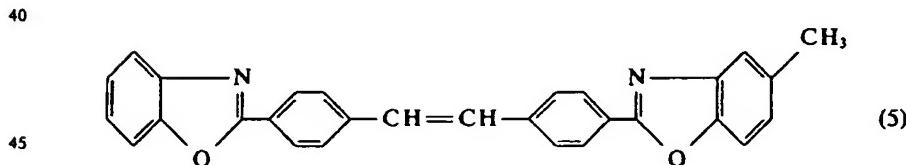
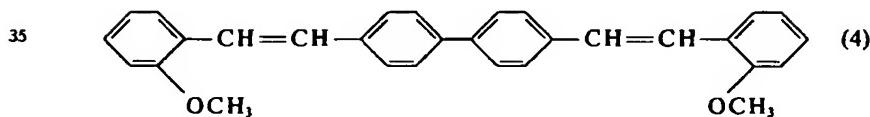
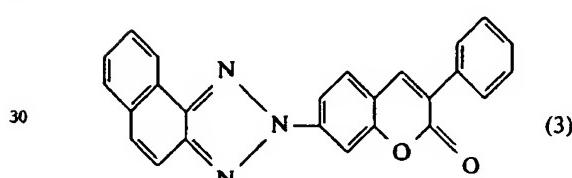
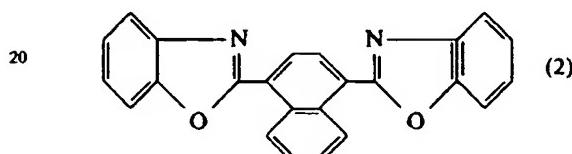
Aufheller	Gew.-Teile	Aufheller	Gew.-Teile	Weißgrad c.g.	Nuance	
1a	10	—	—	148	-0,2 B	
1a	9	2	1	152	0,2 B	5
1a	7	2	3	156	0,4 B	
1a	5	2	5	159	0,7 G	
1a	3	2	7	161	0,8 G	
1a	1	2	9	162	0,2 G	
—	—	2	10	162	1,1 G	10
1a	10	—	—	148	-0,2 B	
1a	9	3	1	153	0,0 B	
1a	7	3	3	155	0,3 B	
1a	5	3	5	160	0,7 G	15
1a	3	3	7	162	0,7 G	
1a	1	3	9	163	1,0 G	
—	—	3	10	162	1,2 G	
1a	10	—	—	149	-0,2 B	
1a	9	4	1	157	0,0 B	20
1a	7	4	3	163	0,1 B	
1a	5	4	5	169	0,2 B	
1a	3	4	7	173	0,4 B	
1a	1	4	9	178	0,4 B	
—	—	4	10	178	0,5 G	25
1a	10	—	—	148	-0,2 B	
1a	9	5	1	155	0,1 B	
1a	7	5	3	163	0,3 B	
1a	5	5	5	170	0,4 B	30
1a	3	5	7	176	0,7 G	
1a	1	5	9	180	0,9 G	
—	—	5	10	178	1,0 G	
1a	10	—	—	150	-0,2 B	
1a	9	7	1	159	-0,1 B	35
1a	7	7	3	167	-0,1 B	
1a	5	7	5	175	0,1 B	
1a	3	7	7	180	0,2 B	
1a	1	7	9	183	0,4 B	
—	—	7	10	185	0,4 B	40
1a	10	—	—	152	-0,2 B	
1a	9	6	1	160	-0,0 B	
1a	7	6	3	169	+0,3 G	
1a	5	6	5	172	0,5 G	45
1a	3	6	7	178	0,7 G	
1a	1	6	9	181	0,9 G	
—	—	6	10	182	0,9 G	
1b	10	—	—	154	0,1 B	
1b	9	3	1	159	0,5 G	50
1b	7	3	3	162	0,6 G	
1b	5	3	5	166	0,8 G	
1b	3	3	7	168	1,0 G	
1b	1	3	9	170	1,0 G	
—	—	3	10	168	1,2 G	55

Patentansprüche

1. Mischungen von optischen Aufhellern bestehend aus 1 bis 99 Gew.-% einer Verbindung der Formel 1 60



15 worin R C₁—C₆-Hydroxyalkyl, Amino, C₁—C₆-Alkylamino oder C₁—C₆-Dialkylamino bedeutet, und 99 bis 1 Gew.-% einer Verbindung der folgenden Formeln 2 bis 8



65 2. Verwendung der Mischungen nach Anspruch 1 zum Aufhellen von Polyvinylchlorid in der Masse.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.